

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

19 OCT 2004

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/093514 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C21C 1/10**

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01295

(22) Date de dépôt international : 24 avril 2003 (24.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/05385 29 avril 2002 (29.04.2002) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
PECHINEY ELECTROMETALLURGIE [FR/FR]; 6, Place de l'Iris, Tour Manhattan, La Défence 2, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **MARGARIA, Thomas [FR/FR]**; 45, impasse des Clos de Bouan, F-74190 Chedde (FR).

(74) Mandataire : **MOUGEOT, Jean-Claude**; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

(54) Title: INOCULATION ALLOY AGAINST MICRO-SHRINKAGE CRACKING FOR TREATING CAST IRON CASTINGS

A2 (54) Titre : ALLIAGE INOCULANT ANTI MICRORETASSURE POUR TRAITEMENT DES FONTES DE MOULAGE

(57) Abstract: The invention concerns inoculation alloys for treating cast iron castings containing (in wt. %) 0.005 % to 3 % of an element of the group consisting of bismuth, lead and antimony, 0.3 to 10 % of metals of rare-earth group and optionally aluminium up to 5 % and calcium up to 1.5 %, the rest being ferro-silicon, lanthanum constituting more than 90 % of the rare-earth metals contained in the composition. The inventive alloys enable efficient inoculation of cast iron and avoid occurrence of micro-shrinkage cracking in the cast parts.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte de moulage entenant (en poids) de 0,005% à 3% d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10% de métaux du groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5% et du calcium jusqu'à 1,5%, le reste étant du ferro-silicium, le lanthane constituant plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition. Les alliages selon l'invention permettent une inoculation efficace de la fonte et évitent l'apparition de micro-retassures dans les pièces moulées.

WO 03/093514

Alliage inoculant anti microretassure pour traitement des fontes de moulage.

Domaine de l'invention

L'invention concerne le traitement à l'état liquide de la fonte destinée à la fabrication de pièces pour lesquelles on souhaite obtenir une structure exempte de carbures de fer et une absence de micro-retassures.

Etat de la technique

La fonte est un alliage fer-carbone-silicium bien connu et largement utilisé pour la fabrication de pièces mécaniques. On sait que pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques de ces pièces, il faut obtenir *in fine* une structure fer + graphite en évitant le plus possible la formation de carbures de fer de type Fe₃C qui durcissent et fragilisent l'alliage.

Ensuite on peut souhaiter que le graphite formé soit sphéroïdal, vermiculaire ou lamellaire, mais la condition préalable essentielle à remplir est d'éviter la formation de carbure de fer. A cette fin, la fonte liquide subit avant coulée un traitement d'inoculation qui favorise au refroidissement l'apparition de graphite plutôt que celle de carbure de fer.

Le traitement d'inoculation est donc très important. Or il est bien connu que l'inoculation, quels que soient les inoculants utilisés, a sur la fonte liquide une efficacité qui diminue dans le temps et qui, en général, a déjà baissé de 50% au bout d'une dizaine de minutes ; l'homme de l'art désigne ce phénomène sous le nom d'*« effet d'évanouissement »*. Pour obtenir un maximum d'efficacité, on pratique en général l'inoculation progressive, consistant en plusieurs ajouts d'inoculants à différents stades de l'élaboration de la fonte. Ainsi il est d'usage courant d'inoculer la fonte liquide, d'une part en poche avec un alliage inoculant par exemple en grains de taille comprise entre 2 et 10 mm ou entre 0,4 et 2 mm, d'autre part « au jet », c'est à dire à la coulée de la poche avec un alliage inoculant en grains de taille comprise entre 0,2 et 0,7 mm, et enfin « dans le moule », en fait dans les canaux d'alimentation des moules, en disposant sur le parcours de la fonte liquide des inserts constitués d'un matériau inoculant.

Ces inserts de forme définie portent le nom de pions. Il existe deux types de pions :

- les pions « moulés » obtenus par moulage de l'inoculant fondu.
- les pions agglomérés obtenus à partir d'une poudre pressée avec en général très peu de liant, voire même sans liant.

Les pions moulés sont considérés par l'homme de l'art comme le meilleur niveau de qualité ; toutefois les pions agglomérés leur sont souvent préférés pour des raisons de coût. La durée de la coulée d'une pièce étant très courte, la cinétique de dissolution des pions doit être extrêmement rapide.

Par ailleurs, l'homme de l'art constate bien souvent dans les pièces la présence de vides de dimensions millimétriques ou micrométriques désignées sous le nom de micro-retassures . Ces défauts fragilisent les pièces ; en outre, si un usinage ultérieur des pièces est nécessaire, par exemple pour dresser une surface, la fait de tomber sur de tels défauts conduit au rebut inévitable des pièces défectueuses.

Un moyen connu pour éviter l'apparition de micro-retassures dans les pièces en fonte est l'ajout de lanthane dans la fonte liquide. Ce métal du groupe des lanthanides possède en effet la propriété de diminuer la viscosité de la fonte, non seulement celle de la fonte liquide juste avant le début de sa solidification, mais aussi celle de la fonte en cours de solidification, c'est à dire du mélange solide + liquide. Tout se passe comme si, par ajout de lanthane, la fonte en mouvement devenait thixotrope. L'homme de l'art peut alors, en dessinant correctement ses moules, rassembler les retassures dans la masselote d'alimentation et obtenir ainsi des pièces saines.

Ainsi ont été mis successivement sur le marché, d'abord des nodulisants contenant du lanthane, dont l'usage était réservé aux fontes nodulaires dites fontes GS, puis des inoculants de type FeSi à 45% de Si et 2% de La, utilisables aussi bien pour les fontes GS que pour les fontes à graphite lamellaire dites fontes GL.

L'invention a pour but de fournir des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte liquide permettant une inoculation efficace, notamment lors du traitement « dans le moule », tout en évitant la formation de micro-porosités dans les pièces obtenues par moulage.

Objet de l'invention

L'invention a pour objet des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte de moulage contenant (en poids) de 0,005 à 3% d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10% de métaux du groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5%

et du calcium jusqu'à 1,5%, le reste étant du ferro-silicium, le lanthane constituant plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition.

L'alliage contient de préférence du bismuth à une teneur comprise entre 0,2 et 1,5%, et de préférence entre 0,7 et 1,3%. La teneur en lanthane est avantageusement comprise entre 0,3 et 8%, et de préférence entre 0,5 et 3%. La présence d'au moins 0,8% d'aluminium est avantageuse, et sa teneur est de préférence comprise entre 1 et 3,5%.

L'alliage selon l'invention peut être conditionné sous forme de poudre ou d'un mélange de poudres d'alliages de compositions différentes, ou sous forme de pions moulés à partir de l'alliage fondu, ou agglomérés à partir d'une poudre ou d'un mélange de poudres. Cette poudre a, de préférence, une granulométrie inférieure à 1 mm, avec une fraction granulométrique entre 50 et 250 µm représentant plus de 35% en poids du total, et une fraction inférieure à 50 µm représentant moins de 25% du total.

Description de l'invention

Un inoculant étant destiné par nature à conduire à l'obtention de fonte dans laquelle le carbone soit présent sous forme de graphite, il est apparu souhaitable à la demanderesse de mettre au point un inoculant présentant des propriétés anti-micro-retassures .

Ainsi ont d'abord été envisagés des alliages inoculants à base de FeSi à 75 % additionnés d'un élément anti microretassures pouvant être soit le lanthane, soit le germanium. En ce qui concerne le germanium, les teneurs requises vont de 0,3 à 6%. Pour ce qui est du lanthane, elles vont de 0,3 à 8%, et préférentiellement de 0,5 à 5%.

Mais des solutions plus intéressantes sont apparues en imaginant des alliages inoculants dans lesquels le même élément puisse remplir plusieurs fonctions : ainsi il est apparu comme particulièrement intéressant, partant d'un alliage tel que celui décrit dans le brevet US 4432793 (Nobel-Bozel), à base de ferro-silicium et contenant jusqu'à 3% de bismuth, de plomb ou d'antimoine, et jusqu'à 3% de terres rares, de lui ajouter un élément anti-micro-porosité tel que le lanthane, et de contracter la formule obtenue en optimisant le total du lanthane et des autres terres rares dans un alliage Fe-Si-Bi-La.

La demanderesse a d'abord vérifié que ces alliages nouveaux anti microporosités, conditionnés dans les granulométries habituelles , à savoir entre 2 et 7 mm, ou entre 0,4 et 2 mm pour traitement en poches, et entre 0,4 et 0,7 mm pour le traitement au jet, présentaient bien de bonnes propriétés en tant qu'inoculants. On a envisagé ensuite la préparation de pions

inoculants avec ces mêmes alliages. Le résultat en terme de réduction de la micro-porosité a été confirmé malgré l'apport de bismuth dans la fonte finale.

Ainsi de très bons résultats ont pu être obtenus avec des pions moulés constitués d'alliage de type FeSi contenant :

- de 60 à 80%, et préférentiellement de 72 à 78% de silicium,
- de 0,3 à 8%, et préférentiellement de 0,5 à 5% de lanthane,
- de 0,2 à 1,5%, et préférentiellement de 0,7 à 1,3% de bismuth,
- de 0,8 à 5%, et préférentiellement de 1 % à 3,5 % d'aluminium.

Exemples

Pour réaliser les exemples décrits ci-dessous, une charge de fonte a été fondue en four à induction et traitée par le procédé Tundish Cover au moyen d'un alliage inoculant habituel de type FeSiMg à 5% de Mg et 1% de Ca ne contenant pas de terres rares, à la dose de 20 kg pour 1600 kg de fonte. L'analyse de cette fonte liquide était la suivante :

C = 3,7%, Si = 2,6%, Mn = 0,07%, P = 0,03%, S = 0,003%, Mg = 0,038%.

La performance au niveau de la macro- comme de la micro-porosité a été appréciée au moyen du test de coulée d'éprouvettes en « V ».

Dans ce test, l'éprouvette est constituée d'un « V » de hauteur 110 mm, d'angle au sommet 40°, la largeur des branches du « V » étant de 20 mm et l'épaisseur de la pièce de 20 mm. Cette géométrie donne une largeur de 80 mm au sommet du « V », un volume unitaire de 69 cm³, et une masse unitaire de 480 g à 500 g selon la qualité de la fonte. Sur ce type de pièce, les porosités apparaissent sélectivement dans la partie rentrante du « V ».

Pour apprécier le résultat du test, on découpe la pièce à mi-épaisseur, et l'on examine la coupe par microscopie optique pour évaluer la surface des porosités ; le résultat est exprimé en surface relative rapportée à la surface de la coupe.

Exemple 1

Une poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été inoculée en poche au moyen d'un alliage inoculant en poudre de granulométrie comprise entre 2 et 10 mm, de composition : « Foundry Grade », solde principalement Fe, utilisé à la dose de 200 g à la tonne de fonte.

Cette fonte a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un filtre constitué d'une mousse réfractaire.

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité.

Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été mesurée à 120/mm².

La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 2,4%.

Exemple 2

Une seconde poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été inoculée en poche au moyen d'un alliage inoculant de granulométrie comprise entre 2 et 10 mm de composition :

Si = 75,4%, Al = 0,94%, Ca = 0,86%, La = 2,2%, Bi = 0,92%, solde principalement Fe, utilisé à la dose de 200 g à la tonne de fonte.

Cette fonte a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un filtre constitué d'une mousse réfractaire .

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité. Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été comptée à 360/mm².

La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 0,3%.

Exemple 3

Une troisième poche de fonte traitée venant de l'opération préliminaire a été utilisée pour couler des pièces en V de géométrie identique à celle définie dans le test de contrôle, disposées en grappe dans un moule en sable de 36 pièces alimenté par un canal d'amenée où était disposé un pion de 25 g constitué d'alliage inoculant pour traitement dans le moule, de composition :

Si = 73,6%, Al = 3,92%, Ca = 0,78%, La = 2,1%, Bi = 0,97%, solde principalement Fe.

Les pièces obtenues ont été examinées par microscopie optique sur coupe polie pour déterminer la structure du métal en fonction de la profondeur et le niveau de porosité. Au cœur des branches, la densité des nodules de graphite a été comptée à 320/mm².

La porosité moyenne des pièces a été évaluée à 0,2%.

Revendications

1. Alliage inoculant pour fonte de moulage, contenant (en poids) de 0,005 à 3% d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10% de métaux du groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5% et du calcium jusqu'à 1,5%, le reste étant du ferro-silicium, caractérisé en ce que le lanthane constitue plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition.
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 0,3 à 8% de lanthane et de 0,2 à 1,5% de bismuth.
3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que sa teneur en bismuth est comprise entre 0,7 et 1,3%.
4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa teneur en lanthane est comprise entre 0,5 et 5%.
5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que sa teneur en aluminium est comprise entre 0,8 et 5%.
6. Alliage selon la revendication 5, caractérisé en ce que sa teneur en aluminium est comprise entre 1 et 3,5%.
7. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est conditionné en poudre.
8. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est conditionné sous forme de pions pour traitement « dans le moule ».
9. Alliage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pion est obtenu par moulage de l'alliage fondu.

10. Alliage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pion est obtenu par agglomération d'une poudre.
11. Alliage selon la revendication 10, caractérisé en ce que la granulométrie de la poudre est < 1 mm, la fraction granulométrique comprise entre 50 et 250 µm représentant plus de 35% en poids du total, et la fraction inférieure à 50 µm moins de 25%.
12. Alliage selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la composition moyenne de l'alliage est obtenue par mélange de poudres d'alliages de compositions différentes.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



19 OCT 2004

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2003 (13.11.2003)

PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/093514 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C21C 1/10**

MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001295

(22) Date de dépôt international : 24 avril 2003 (24.04.2003)

(25) Langue de dépôt : **français**

(26) Langue de publication : **français**

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/05385 29 avril 2002 (29.04.2002) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
PECHINEY ELECTROMETALLURGIE [FR/FR];
517, avenue de la Boisse, F-73000 Chambéry (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **MARGARIA, Thomas [FR/FR];** 182, rue Pierre Brasseur, F-73000 Chambéry (FR).

(74) Mandataire : **MOUGEOT, Jean-Claude;** Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: **1 avril 2004**

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: INOCULATION ALLOY AGAINST MICRO-SHRINKAGE CRACKING FOR TREATING CAST IRON CASTINGS

(54) Titre : ALLIAGE INOCULANT ANTI MICRORETASSURE POUR TRAITEMENT DES FONTES DE MOULAGE

(57) Abstract: The invention concerns inoculation alloys for treating cast iron castings containing (by wt. %) 0.005 % to 3 % of an element of the group consisting of bismuth, lead and antimony, 0.3 to 10 % of metals of rare-earth group and optionally aluminium up to 5 % and calcium up to 1.5 %, the rest being ferro-silicon, lanthanum constituting more than 90 % of the rare-earth metals contained in the composition. The inventive alloys enable efficient inoculation of cast iron and avoid occurrence of micro-shrinkage cracking in the cast parts. The alloys are conditioned in the form of slugs or powder.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des alliages inoculants destinés au traitement de la fonte de moulage contenant (en poids) de 0,005 % à 3 % d'un élément du groupe bismuth, plomb et antimoine, de 0,3 à 10 % de métaux de groupe des terres rares et éventuellement de l'aluminium jusqu'à 5 % et du calcium jusqu'à 0,5%, le reste étant du ferro-silicium, le lanthane constituant plus de 90% des métaux des terres rares entrant dans sa composition. Les alliages selon l'invention permettent une inoculation efficace de la fonte et évitent l'apparition de micro-retassus dans les pièces moulées. Les alliages sont conditionnés sous forme depions soit en poudre.

WO 2003/093514 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat
PCT/FR 03/295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C21C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 816 522 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 7 January 1998 (1998-01-07)</p> <p>abstract</p> <p>page 1, line 5 – line 6</p> <p>page 1, line 39 – line 45</p> <p>page 2, line 1 – line 2</p> <p>claims 1,3; examples</p> <p>---</p>	1-10
Y	<p>US 4 432 793 A (HILAIRE PIERRE ET AL) 21 February 1984 (1984-02-21)</p> <p>cited in the application</p> <p>abstract</p> <p>column 1, line 7 – line 10</p> <p>column 2, line 3 – line 19</p> <p>column 3, line 7 – line 16</p> <p>column 4, line 4 – line 6</p> <p>claims 1,5-8</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

13 February 2004

Date of mailing of the international search report

23/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal

Action No

PCT/FR 05 295

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 170 (C-1182), 23 March 1994 (1994-03-23) -& JP 05 331590 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD; OTHERS: 02), 14 December 1993 (1993-12-14) abstract ---	1-4, 7
Y	STEFANESCU D M ET AL: "EINFLUSS DER ZUSAMMENSETZUNG VON BEHANDLUNGS-UND IMPFLEGIERUNGEN AUF DIE KUGELZAHL VON GUSSEISEN MIT KUGELGRAPHIT" GIESSEREI-PRAXIS, SCHIELE & SCHON. BERLIN, DE, no. 3/4, 1 March 1987 (1987-03-01), pages 33-44, XP000671319 abstract table 1 page 40, left-hand column, paragraph 5 -page 41, left-hand column, paragraph 1 ---	1
Y	EP 0 357 521 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 7 March 1990 (1990-03-07) page 1, line 5 - line 6 page 2, line 1 - line 13 claims ---	1-10
Y	US 4 290 805 A (GORGERINO MARIO ET AL) 22 September 1981 (1981-09-22) column 1, line 9 - line 12 column 2, line 42 - line 53 claims 1,5,7,13-17 ---	1-10
A	US 5 087 290 A (WOLFSGRUBER FRIEDRICH ET AL) 11 February 1992 (1992-02-11) the whole document ---	1-7
A	US 4 363 661 A (KOVACS BELA V) 14 December 1982 (1982-12-14) the whole document ---	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 067 (C-053), 7 May 1981 (1981-05-07) & JP 56 016613 A (TOYOTA MOTOR CORP), 17 February 1981 (1981-02-17) abstract ---	1 -/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal

PCT/FR 01295

Section No

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198451 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M27, AN 1984-315317 XP002223349 & JP 59 197345 A (OSAKA TOKUSHU GOKIN KK), 8 November 1984 (1984-11-08) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

Ilation No

PCT/FR 001295

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0816522	A	07-01-1998		FR 2750142 A1 FR 2750143 A1 AT 199410 T DE 69704137 D1 DE 69704137 T2 DK 816522 T3 EP 0816522 A1 ES 2155976 T3 PT 816522 T US 5733502 A	26-12-1997 26-12-1997 15-03-2001 05-04-2001 30-08-2001 03-09-2001 07-01-1998 01-06-2001 30-08-2001 31-03-1998
US 4432793	A	21-02-1984		FR 2511044 A1 DE 3229153 A1 IT 1156643 B JP 1503321 C JP 58045311 A JP 63049723 B	11-02-1983 28-04-1983 04-02-1987 28-06-1989 16-03-1983 05-10-1988
JP 05331590	A	14-12-1993	JP	2626417 B2	02-07-1997
EP 0357521	A	07-03-1990		FR 2635534 A1 BR 8904037 A CA 1337148 C DE 68906489 D1 DE 68906489 T2 EP 0357521 A1 ES 2055140 T3 JP 2080505 A KR 9311403 B1	23-02-1990 20-03-1990 03-10-1995 17-06-1993 09-09-1993 07-03-1990 16-08-1994 20-03-1990 06-12-1993
US 4290805	A	22-09-1981		FR 2421948 A1 AR 222327 A1 AT 245979 A AU 528318 B2 AU 4603179 A BR 7902098 A CA 1155688 A1 DD 143632 A5 DE 2965601 D1 EP 0004819 A1 ES 479405 A1 FI 791106 A ,B, IN 151970 A1 JP 54136517 A MX 6617 E NO 791147 A ,B, PL 214742 A1 US 4414027 A YU 82579 A1 ZA 7901569 A	02-11-1979 15-05-1981 15-01-1988 21-04-1983 11-10-1979 27-11-1979 25-10-1983 03-09-1980 14-07-1983 17-10-1979 16-06-1980 07-10-1979 17-09-1983 23-10-1979 23-08-1985 09-10-1979 02-01-1980 08-11-1983 31-10-1983 30-04-1980
US 5087290	A	11-02-1992		DE 3924558 C1 AU 628197 B2 AU 5916490 A CA 2021451 A1 EP 0410360 A1 JP 3122208 A	22-11-1990 10-09-1992 31-01-1991 26-01-1991 30-01-1991 24-05-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternat^{ional} Application No
PCT/FR 00295

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4363661	A	14-12-1982	CA	1190400 A1		16-07-1985
JP 56016613	A	17-02-1981	JP	1454910 C		25-08-1988
			JP	63000483 B		07-01-1988
JP 59197345	A	08-11-1984	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/095

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C21C1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 816 522 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 7 janvier 1998 (1998-01-07) abrégé page 1, ligne 5 - ligne 6 page 1, ligne 39 - ligne 45 page 2, ligne 1 - ligne 2 revendications 1,3; exemples ---	1-10
Y	US 4 432 793 A (HILAIRE PIERRE ET AL) 21 février 1984 (1984-02-21) cité dans la demande abrégé colonne 1, ligne 7 - ligne 10 colonne 2, ligne 3 - ligne 19 colonne 3, ligne 7 - ligne 16 colonne 4, ligne 4 - ligne 6 revendications 1,5-8 ---	1-10
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ceulemans, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande

onale No

PCT/FR 03/095

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 170 (C-1182), 23 mars 1994 (1994-03-23) & JP 05 331590 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD; OTHERS: 02), 14 décembre 1993 (1993-12-14) abrégé ---	1-4,7
Y	STEFANESCU D M ET AL: "EINFLUSS DER ZUSAMMENSETZUNG VON BEHANDLUNGS-UND IMPFLEGIERUNGEN AUF DIE KUGELZAHL VON GUSSEISEN MIT KUGELGRAPHIT" GIESSEREI-PRAXIS, SCHIELE & SCHON. BERLIN, DE, no. 3/4, 1 mars 1987 (1987-03-01), pages 33-44, XP000671319 abrégé tableau 1 page 40, colonne de gauche, alinéa 5 -page 41, colonne de gauche, alinéa 1 ---	1
Y	EP 0 357 521 A (PECHINNEY ELECTROMETALLURGIE) 7 mars 1990 (1990-03-07) page 1, ligne 5 - ligne 6 page 2, ligne 1 - ligne 13 revendications ---	1-10
Y	US 4 290 805 A (GORGERINO MARIO ET AL) 22 septembre 1981 (1981-09-22) colonne 1, ligne 9 - ligne 12 colonne 2, ligne 42 - ligne 53 revendications 1,5,7,13-17 ---	1-10
A	US 5 087 290 A (WOLFSGRUBER FRIEDRICH ET AL) 11 février 1992 (1992-02-11) le document en entier ---	1-7
A	US 4 363 661 A (KOVACS BELA V) 14 décembre 1982 (1982-12-14) le document en entier ---	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 067 (C-053), 7 mai 1981 (1981-05-07) & JP 56 016613 A (TOYOTA MOTOR CORP), 17 février 1981 (1981-02-17) abrégé ---	1
		-/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande No
PCT/FR 03/095

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198451 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M27, AN 1984-315317 XP002223349 & JP 59 197345 A (OSAKA TOKUSHU GOKIN KK), 8 novembre 1984 (1984-11-08) abrégé -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande

Demande No

PCT/FR 03/0095

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0816522	A	07-01-1998	FR 2750142 A1 FR 2750143 A1 AT 199410 T DE 69704137 D1 DE 69704137 T2 DK 816522 T3 EP 0816522 A1 ES 2155976 T3 PT 816522 T US 5733502 A	26-12-1997 26-12-1997 15-03-2001 05-04-2001 30-08-2001 03-09-2001 07-01-1998 01-06-2001 30-08-2001 31-03-1998
US 4432793	A	21-02-1984	FR 2511044 A1 DE 3229153 A1 IT 1156643 B JP 1503321 C JP 58045311 A JP 63049723 B	11-02-1983 28-04-1983 04-02-1987 28-06-1989 16-03-1983 05-10-1988
JP 05331590	A	14-12-1993	JP 2626417 B2	02-07-1997
EP 0357521	A	07-03-1990	FR 2635534 A1 BR 8904037 A CA 1337148 C DE 68906489 D1 DE 68906489 T2 EP 0357521 A1 ES 2055140 T3 JP 2080505 A KR 9311403 B1	23-02-1990 20-03-1990 03-10-1995 17-06-1993 09-09-1993 07-03-1990 16-08-1994 20-03-1990 06-12-1993
US 4290805	A	22-09-1981	FR 2421948 A1 AR 222327 A1 AT 245979 A AU 528318 B2 AU 4603179 A BR 7902098 A CA 1155688 A1 DD 143632 A5 DE 2965601 D1 EP 0004819 A1 ES 479405 A1 FI 791106 A ,B, IN 151970 A1 JP 54136517 A MX 6617 E NO 791147 A ,B, PL 214742 A1 US 4414027 A YU 82579 A1 ZA 7901569 A	02-11-1979 15-05-1981 15-01-1988 21-04-1983 11-10-1979 27-11-1979 25-10-1983 03-09-1980 14-07-1983 17-10-1979 16-06-1980 07-10-1979 17-09-1983 23-10-1979 23-08-1985 09-10-1979 02-01-1980 08-11-1983 31-10-1983 30-04-1980
US 5087290	A	11-02-1992	DE 3924558 C1 AU 628197 B2 AU 5916490 A CA 2021451 A1 EP 0410360 A1 JP 3122208 A	22-11-1990 10-09-1992 31-01-1991 26-01-1991 30-01-1991 24-05-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4363661	A	14-12-1982	CA 1190400 A1 16-07-1985
JP 56016613	A	17-02-1981	JP 1454910 C 25-08-1988 JP 63000483 B 07-01-1988
JP 59197345	A	08-11-1984	AUCUN

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4363661	A	14-12-1982	CA 1190400 A1 16-07-1985
JP 56016613	A	17-02-1981	JP 1454910 C 25-08-1988 JP 63000483 B 07-01-1988
JP 59197345	A	08-11-1984	AUCUN

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4363661	A	14-12-1982	CA 1190400 A1 16-07-1985
JP 56016613	A	17-02-1981	JP 1454910 C 25-08-1988 JP 63000483 B 07-01-1988
JP 59197345	A	08-11-1984	AUCUN